

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/42, 7/48</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/29291</b> (43) Date de publication internationale: 17 juin 1999 (17.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02425 (22) Date de dépôt international: 13 novembre 1998 (13.11.98)	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Données relatives à la priorité: 97/15310 4 décembre 1997 (04.12.97) FR  (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).  (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HANSENNE, Isabelle [FR/FR]; 156, rue Legendre, F-75017 Paris (FR). JOSSO, Martin [FR/FR]; 25, rue du Sommerard, F-75005 Paris (FR). NODARI, Laurent [FR/FR]; 47 bis, rue Marguerite, F-95100 Argenteuil (FR).  (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).	Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: OIL-IN-WATER EMULSIONS CONTAINING A 1,3,5-TRIAZINE DERIVATIVE AND A COPOLYOL SILICONE AND COSMETIC APPLICATIONS (54) Titre: EMULSIONS HUILE-DANS-EAU CONTENANT UN DERIVE DE 1,3,5-TRIAZINE ET UNE SILICONE COPOLYOL ET APPLICATIONS COSMETIQUES (57) Abstract The invention concerns novel oil-in-water emulsions comprising (i) at least one 1,3,5-triazine derivative and (ii) at least a polyalkyl polyether siloxane bearing polyoxyalkylene groups grafted on the main silicone chain; provided that said emulsions do not contain cetylstearyltrimethylammonium chloride. The invention also concerns the use of such emulsions for making cosmetic or dermatological composition for solar protection of the skin and/or hair and/or other keratinous materials against ultraviolet radiation, in particular solar radiation. (57) Abrégé La présente demande concerne des nouvelles émulsions huile-dans-eau comprenant i) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine particulier et ii) au moins un polyalkyl polyéther siloxane portant des groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée principale; sous réserve que lesdites émulsions ne contiennent pas de chlorure de cétylstéaryltriméthylammonium. La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles émulsions pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux et/ou d'autres matières kéraniques contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**EMULSIONS HUILE-DANS-EAU CONTENANT UN DERIVE DE 1,3,5-  
TRIAZINE ET UNE SILICONE COPOLYOL ET APPLICATIONS  
COSMETIQUES**

5 La présente invention a trait de nouvelles émulsions huile-dans-eau comprenant i) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine particulier et ii) au moins un polyalkyl polyéther siloxane portant des groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée principale ainsi qu'à leurs utilisations cosmétiques pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux et/ou d'autres matières  
10 kératiniques contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les  
15 rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

20 On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et  
25 l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

30 De nombreuses compositions cosmétiques et/ou dermatologiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est-à-dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) ou eau-

5 dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection  
10 solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV). Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

15

Les émulsions huile-dans-eau sont, d'une manière générale, plus appréciées par le consommateur que les émulsions eau-dans-huile, en raison notamment de leur toucher agréable (voisin de l'eau) et de leur présentation sous forme de lait ou de crème non gras, tandis que les émulsions eau-dans-huile laissent  
20 après application une impression de gras particulièrement désagréable pour l'utilisateur.

Cependant, les émulsions huile-dans-eau habituellement utilisées dans les applications solaires nécessitent l'utilisation d'agents tensioactifs émulsionnants  
25 huile-dans-eau tels que des esters d'acides gras polyalcoxylés, des alcools gras polyalcoxylés ou certains tensioactifs anioniques pouvant présenter un potentiel irritant pour les peaux sensibles. Les tensioactifs émulsionnants classiques utilisés, comme le rappelle l'article intitulé «Universal Oil-in-water Polyelectrolyte Emulsifiers for Advanced Cosmetic Product Formulation»  
30 Parfumerie und Kosmetik, 72. Jahrgang. Nr 11/91, émulsifient en réduisant de façon significative les énergies interfaciales huile/eau.

Pour surmonter cet inconvénient, on a proposé d'utiliser, à la place des tensio-actifs émulsionnants classiques, certains agents épaississants et/ou gélifiants du fait qu'ils permettent d'améliorer la stabilité des émulsions huile/eau et qu'ils présentent une bonne innocuité vis-à-vis des peaux sensibles. On peut citer

5 par exemple les acides polyacryliques réticulés du type CARBOPOL, les acides polyacryliques réticulés à chaîne grasse comme le PEMULEN TR1, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose. Cependant, la stabilité de ces émulsions huile/eau contenant ces  
10 épaississants et/ou gélifiants n'est pas encore pleinement satisfaisante.

Certains dérivés de 1,3,5-triazine sont connus en cosmétique pour leurs propriétés absorbantes des rayonnements UV et plus particulièrement des rayons UV-B. Ils sont décrits dans les demandes de brevet EP-A-0517104,  
15 EP-A-0570838 et EP-A-0796851. On connaît également la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine vendue notamment sous la dénomination commerciale de "UVINUL T 150" par la Société BASF.

On connaît également dans la demande de brevet japonaise JP 07 033 628  
20 des compositions capillaires pour la photoprotection des cheveux contre les effets néfastes des rayons UV contenant l'association d'un dérivé de 1,3,5-triazine (ie : UVINUL T150) et d'une silicone non-volatile, insoluble dans l'eau telle qu'un polyalkyl polyéther siloxane (ie : KF6002). L'exemple 7 décrit en particulier une composition aqueuse pour le conditionnement contenant la  
25 triazine UVINUL T150, un polyalkyl polyéther siloxane (KF6002), de l'alcool cétylique et du chlorure de cétylstéaryltriméthylammonium.

Il a été découvert de manière surprenante que, contrairement à d'autres filtres UV organiques classiques habituellement utilisés dans les applications solaires,  
30 ces mêmes dérivés de 1,3,5-triazine agissaient comme agents stabilisants dans des émulsions huile-dans-eau contenant des polyalkyl polyéther siloxanes portant des groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée.

La Demanderesse a découvert que l'utilisation de ces dérivés de 1,3,5-triazine que l'on définira en détail plus loin, en association avec des polyalkyl polyéther siloxanes portant des groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée dans les émulsions huile-dans-eau telles que définies ci-dessus contenant au

- 5 moins un agent gélifiant et/ou épaississant, hydrosoluble ou hydrophile, permettait d'améliorer de façon substantielle la stabilité de ces formulations, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des émulsionnants tensioactifs classiques.

- D'autre part, la Demanderesse a constaté que les émulsions huile-dans-eau  
10 ainsi obtenues avec cette association particulière permettaient de préparer des compositions cosmétiques ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux et/ou d'autres matières kératiniques, ayant de bonnes propriétés absorbantes des rayons UV et pouvant contenir une large gamme de filtres solaires hydrophiles et lipophiles choisis de telle sorte à obtenir des  
15 facteurs de protection solaire élevés et une photoprotection vis-à-vis des rayons UV dans une large gamme de longueurs d'onde (UV-A et/ou UV-B)

- Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles émulsions huile-dans-eau qui sont  
20 essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent i) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine particulier, ii) au moins un polyalkyl polyéther siloxane portant des groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée principale; sous réserve que la dite émulsion ne contient pas de chlorure de cétylstéaryl-triméthylammonium.

25

- La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles émulsions pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux et/ou les autres matières  
kératiniques humaines telles que les cils, les sourcils ou les ongles contre le  
30 rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

5

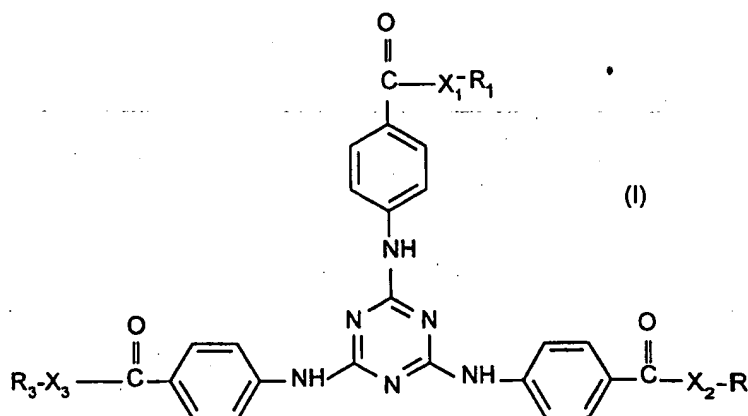
Un autre objet encore de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique pour la protection de la peau et/ou des cheveux et/ou les autres matières kératiniques humaines contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, et qui consiste essentiellement à appliquer

5 sur ces derniers une quantité efficace d'une composition conforme à l'invention.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des dérivés de triazine de l'invention comme agent stabilisant pour la préparation d'une émulsion huile-dans-eau contenant au moins un polyalkyl polyéther siloxane portant des  
10 groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

15 Les dérivés de 1,3,5-triazine conformes à l'invention répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle :

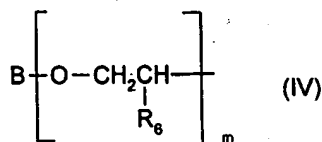
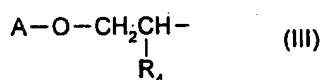
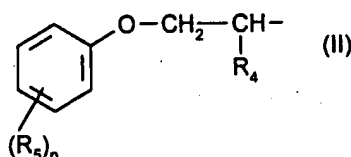
- $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ , identiques ou différents, représentent l'oxygène ou un radical  
20 -NR-;
- les radicaux R, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$ , linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;



6

-  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  éventuellement substitué par un ou

- 5 plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé; un radical de formule (II), (III) ou (IV) suivantes :



dans lesquelles :

- $R_4$  est l'hydrogène ou un radical méthyle;
- 15 -  $R_5$  est un radical alkyle en  $C_1$ - $C_9$ ;
- $n$  est un nombre entier allant de 0 à 3;
- $m$  est un nombre entier allant de 1 à 10;
- A est un radical alkyle en  $C_4$ - $C_8$  ou un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_8$ ;
- B est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_8$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_8$ ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou
- 20 plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ;
- $R_6$  est l'hydrogène ou un radical méthyle ;

Une première famille préférée de dérivés de 1,3,5-triazine est celle, notamment

25 décrite dans le document EP-A-0517104 (dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de

référence dans la présente description) des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) ci-dessus et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont identiques et représentent l'oxygène ;
- $R_1$  est choisi parmi : un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué

- 
- 5 par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (II), (III) ou (IV) ci-dessus dans lesquelles :
- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;
  - $R_6$  est le radical méthyle;
  - $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal
- 10 alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (II), (III) ou (IV) ci-dessus dans lesquelles :
- 15 - B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;
- $R_6$  est le radical méthyle.

- Une deuxième famille préférée de dérivés de 1,3,5-triazine selon l'invention est celle, notamment décrite dans le document EP-A-0570838 (dont les
- 20 enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de référence dans la présente description) des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $X_1$  est l'oxygène ;  $X_2$  est le radical NH ou l'oxygène ;
- 25 -  $X_3$  est le radical -NH- ;
- $R_3$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ;
  - $R_1$  est choisi parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium; un
- 30 radical de formule (IV); un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ;

8

- si  $X_2$  est le radical -NH-, alors  $R_2$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ;

- si  $X_2$  est l'oxygène, alors  $R_2$  est choisi parmi l'hydrogène; un métal alcalin; un

- 5 radical ammonium; un radical de formule (IV); un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ .

10 Une troisième famille préférée de dérivés de 1,3,5-triazine selon l'invention est celle, notamment décrite dans le document EP-A-0796851 dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de référence dans la présente description) des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

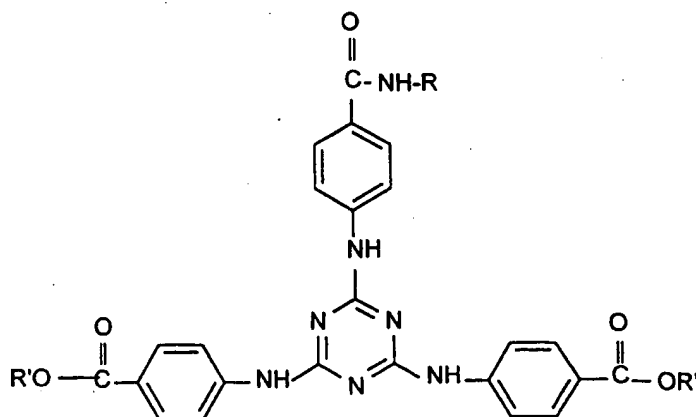
15

-  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  désignent simultanément -NR- ;

- les radicaux R, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$  ;

- 20 -  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical R .

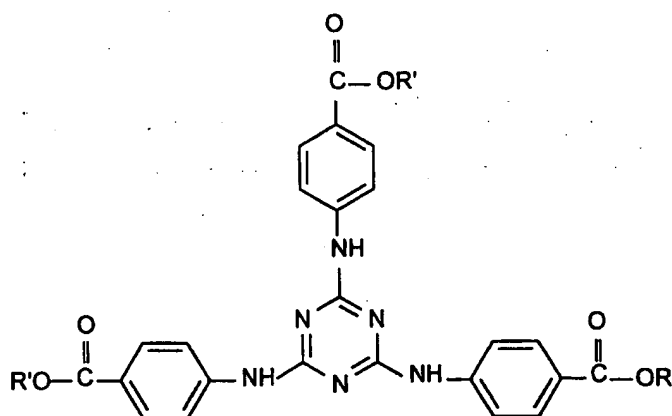
Une 1,3,5-triazine particulièrement préférée selon l'invention est celle répondant à la formule suivante :



9

dans laquelle R' désigne un radical éthyl-2 hexyle et R désigne un radical tert-butyle.

Une autre 1,3,5-triazine particulièrement préférée est la 2,4,6-tris[p-(2'-  
 5 éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine qui est un filtre connu en soi, actif dans l'UV-B, se présentant sous une forme solide, et qui est vendu notamment sous la dénomination commerciale de "UVINUL T150" par la Société BASF. Ce produit répond à la formule suivante :

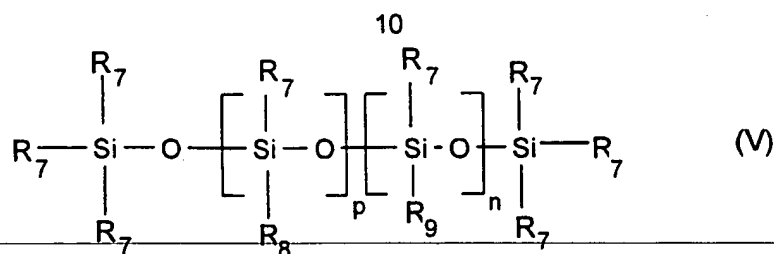


10 dans laquelle R' désigne un radical 2-éthyl hexyle.

Le ou les dérivés de 1,3,5-triazine sont généralement présents dans les compositions de l'invention à une teneur pouvant aller de 0,5 % à 20 %, de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la  
 15 composition.

Les compositions conformes à l'invention comprennent un polyalkyl polyéther siloxane portant des chaînes polyalcoxylées sur la chaîne principale et plus préférentiellement des chaînes polyoxyéthylènes et/ou polyoxypropylènes  
 20 greffées sur la chaîne principale.

Plus particulièrement, les polyalkyl polyéther siloxanes de l'invention sont choisis parmi les composés de formule générale (V) suivante :



formule dans laquelle :

- $\text{R}_7$  et  $\text{R}_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  ou un radical phényle,
  - 5 -  $\text{R}_8$ , identiques ou différents, représentent  $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-(\text{OC}_2\text{H}_4)_a-(\text{OC}_3\text{H}_6)_b-\text{OR}_{10}$ ,
  - $\text{R}_{10}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical acyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone,
  - $n$  varie de 1 à 1000,
  - 10 -  $p$  varie de 1 à 30,
  - $a$  varie de 1 à 50,
  - $b$  varie de 0 à 50,
  - $x$  varie de 1 à 5.
- 15 Le poids moléculaire moyen en nombre de composé siliconé est en général supérieur ou égal à 15000 et de préférence compris entre 20 000 et 40 000.

Une première famille de polyalkyl polyéther siloxanes convenant particulièrement bien aux compositions selon l'invention est celle des

20 composés répondant à la formule (V) ci-dessus pour lesquels les radicaux  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_9$  sont identiques et représentent tous des radicaux méthyle et le radical  $\text{R}_{10}$  représente l'hydrogène.

A titre d'exemple de composé siliconé appartenant à cette famille, on peut citer

25 le poly diméthylsiloxane oxyéthyléné (9/4) (12 OE) fourni par la société Dow Corning sous le nom «DC 193» ; le poly diméthyl/méthyl siloxane oxyéthyléné et oxypropyléné (OE/OP 18/18) pour lequel  $n$  est 396 et  $p$  est 4, de poids

moléculaire en nombre supérieur à 30 000 (nom CTFA : Cyclométhicone 90% Diméthicone copolyol 10%) vendu sous la dénomination commerciale de « Silicone DC 3225C » par la société Dow Corning.

- 5 Dans la définition ci-dessus et dans la suite du texte, OE représente une mole d'oxyde d'éthylène et OP représente une mole d'oxyde de propylène.

Une deuxième famille de polyalkyl polyéther siloxanes convenant particulièrement bien aux compositions selon l'invention est celle des  
10 composés répondant à la formule (V) ci-dessus pour lesquels les radicaux R<sub>7</sub> représentent tous des radicaux méthyle et les radicaux R<sub>9</sub> représentent tous des radicaux lauryle.

Un composé particulièrement préféré de cette deuxième famille est le poly  
15 méthyllauryl/méthyl siloxane oxyéthyléné oxypropyléné (OE/OP 18/18) pour lequel n est 35 et p est 3, de poids moléculaire en nombre supérieur à 25 000 (nom CTFA : Laurylméthicone copolyol 91%, Isostéaryl alcool 9%) vendu sous la dénomination commerciale «DC Q2-5200» par la société Dow Corning.

20 Le ou les polyalkyl polyéther siloxanes de l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention en une proportion en matière active, comprise entre 0,2% et 5% en poids, de préférence entre 0,25% et 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 Les émulsions huile-dans-eau conformes à l'invention comprennent en général au moins un agent épaississant et/ou gélifiant, hydrosoluble ou hydrophile. Elles contiennent de préférence moins de 0,5% en poids d'agent tensioactif émulsionnant classique par rapport au poids total de la composition et plus particulièrement sont dépourvues d'agent tensioactif émulsionnant classique.

30

A titre d'agent épaississant et/ou gélifiant utilisable, on peut citer :

- les extraits d'algues tels que l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates ;
  - les extraits de graines tels que la gomme de caroube, la gomme de guar et leurs dérivés;
  - les exsudats de plantes tels que la gomme arabique, la gomme karaya, la
- 
- 5 gomme adragante, la gomme de gatty ;
- les exsudats de micro-organismes tels que la gomme de xanthane,
  - la cellulose ou ses dérivés comme la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose ou l'hydroxyéthylcellulose ainsi que les celluloses modifiées notamment par greffage de
- 10 groupement alkyle ;
- les extraits de fruits tels que les pectines ;
  - les agents gélifiants d'origine animale tels que les caséinates ;
  - les polymères synthétiques ;
  - les dérivés du silicium tels que les hectorites synthétiques comme les produits
- 15 "Laponite RD et RDS" vendus par la société WAVERLY, les silicates d'aluminium et de magnésium comme le produit "Veegum" vendu par la société VANDERBILT.
- les mélanges des composés ci-dessus.
- 
- 20 Les polymères synthétiques épaississants et/ou gélifiants préférentiels sont choisis parmi :
- (a) les homopolymères d'acide acrylique réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre tels que les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société GOODRICH ou les
- 25 produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA ;
- (b) les copolymères réticulés comportant une fraction majoritaire d'acide acrylique et une faible fraction d'esters d'acide (meth)acrylique en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> tels que les produits vendus sous les noms PEMULEN TR1, PEMULEN TR2 et
- 30 CARBOPOL 1342 par la société GOODRICH (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-268164) ;

(c) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0815828 et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés (par une base telle que la soude, de la potasse ou une amine) tels que le produit

5 décrit dans l'exemple 1 du document EP-A-503853 ;

(d) les homopolymères d'acrylate d'ammonium tels que le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide tels que le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société  
10 HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR2416723, USP2798053 et USP 2 923 692) ;

(e) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle tels que les produits vendus sous les noms SALCARE 95 et SALCARE 96 par la société ALLIED COLLOIDS ou les copolymères de  
15 diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide tel que le produit SALCARE SC92 vendu par ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-395282).

20 Les agents épaississants et/ou gélifiants sont utilisés dans des concentrations allant de préférence de 0,1 à 10% en poids, en particulier de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention comprennent également une phase huileuse  
25 qui peut comporter un ou plusieurs corps gras, ces corps gras pouvant être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

30

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline), les huiles végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de



jojoba), les huiles synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale «Finsolv TN» par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides

- 5 caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés, les huiles fluorées ou encore les polyalkylènes comme le polydécène.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

10

La phase huileuse peut également comprendre une huile de silicone, volatile ou non telle que les cyclométhicones ou les diméthicones. On peut par exemple mettre en oeuvre dans les compositions de la présente invention une huile de silicone volatile comme par exemple les cyclométhicones vendues

15 sous les dénominations commerciales «DC245 Fluid» ou «DC 246 Fluid» par Dow Corning.

- Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques visées par la présente invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires actifs
- 20 dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles. Ces filtres peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzylidène camphre, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de la benzophénone, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-amino-benzoïque, les
- 25 polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A0487404.

- Comme filtres hydrophiles particulièrement utilisables dans la présente
- 30 invention, on peut citer l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique) et l'acide 2-phényl-benzimidazole-5-sulfonique vendu sous la

dénomination commerciale «Eusolex 232» par la société Merck ou leur mélange.

Comme filtres lipophiles particulièrement utilisables dans la présente invention,

- 5 on peut citer le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane vendu sous la dénomination commerciale «Parsol 1789» par la société Givaudan et/ou l' $\alpha$ -cyano- $\beta$ ,  $\beta$ -diphényl-acrylate de 2-éthylhexyle vendu sous la dénomination commerciale «Uvinul N 539» par la société BASF.
- 10 Le ou les filtres hydrophiles peuvent être présents dans la composition finale selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10%, en poids, par rapport au poids total de la composition. Le ou les filtres lipophiles peuvent être présents dans la composition finale selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,5 à 30%, de préférence de 0,5 à
- 15 20%, en poids, par rapport au poids total de la composition.

- Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de
- 20 préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents
- 25 d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium, les silicones. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demande de brevets EP-A-0518772 et EP-A- 0518773.

- 30 Les nanopigments peuvent être présents dans la composition finale selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10%, en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

- 5 Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques et/ou dermatologiques classiques notamment choisis parmi les solvants organiques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines,
- 10 les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

15

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association binaire conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la
- 20 ou les adjonctions envisagées.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques de préparation d'émulsions de type huile-dans-eau qui sont bien connues de l'homme de l'art.

25

- La composition cosmétique et/ou dermatologique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain et/ou des cheveux et/ou les autres matières kératiniques humaines telles que les cils, les sourcils ou les ongles contre les rayons ultraviolets, comme composition
- 30 antisolare ou comme produit de maquillage.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1 : Emulsion huile-dans-eau

5	- 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5triazine vendu sous le nom « UVINUL T 150 » par la Société BASF	2,5% en poids
	- Poly diméthylsiloxane oxyéthyléné (9/4) (12 OE) fourni par la société Dow Corning sous le nom «DC 193»	1,5% en poids
10	- Copolymère réticulé d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique/acrylamide vendu sous le nom "SEPIGEL 305" par la Société SEPPIC	4,0% en poids
	- Benzoate d'alcools en C <sub>12</sub> /C <sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par Finetex	25 % en poids
	- Hydratants	12 % en poids
15	- Alcool dénaturé	4,5% en poids
	- Conservateurs	qs
	- Eau purifiée	qsp
		100% en poids

La formulation ne se déphase pas après centrifugation à 3000 tours/minute pendant 30 minutes et reste stable après deux mois de stockage à 45°C.

#### EXEMPLE 2 (ne faisant pas partie de l'invention) : Emulsion huile-dans-eau

25	- Poly diméthylsiloxane oxyéthyléné (9/4) (12 OE) fourni par la société Dow Corning sous le nom «DC 193»	1,5% en poids
	- Copolymère réticulé d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique/ acrylamide vendu sous le nom «SEPIGEL 305» par la Société SEPPIC	4,0% en poids
30	- Benzoate d'alcools en C <sub>12</sub> /C <sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale «Finsolv TN» par Finetex	27,5% en poids
	- Hydratants	12 % en poids

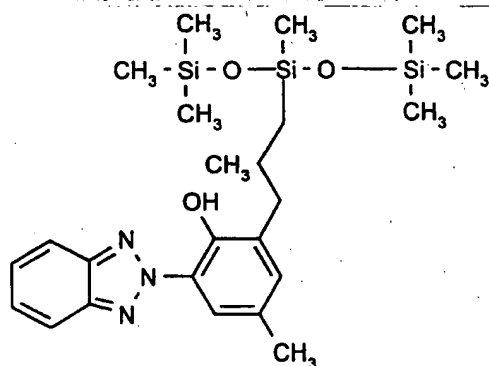
18

- Alcool dénaturé 4,5% en poids
- Conservateurs qs
- Eau purifiée qsp 100% en poids

- 5 La formulation relargue après centrifugation à 3000 tours/minute pendant 30 minutes et après deux mois de stockage à 45°C, on observe une séparation de phases.

### EXEMPLE 3 : Composition solaire

- 10 - 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine  
vendu sous le nom «UVINUL T 150» par la Société BASF 2,0% en poids
- $\alpha$ -cyano- $\beta$ ,  $\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle vendu  
sous la dénomination commerciale «Uvinul N 539» par BASF 10 % en poids
- Octyl méthoxycinnamate vendu sous la dénomination  
commerciale «PARSOL MCX» par la société GIVAUDAN 5,0 % en poids
- 15 - Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) 0,5 % en poids
- Isononanoate d'isononyle 2,0% en poids
- Silicone filtre benzotriazole de formule suivante :



3% en poids

- 20 - Mélange polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxyle/polydiméthyl siloxane  
vendu sous le nom « DOW CORNING DC 1403 FLUID »  
par la société Dow Corning 4,0% en poids
- Poly diméthylsiloxane oxyéthyléné (9/4) (12 OE) fourni par la  
société Dow Corning sous le nom «DC 193» 1,5% en poids
- 25 - Cocoglycérides vendus sous le nom «MYRITOL 331»

19

par la société HENKEL

3,0% en poids

- Copolymère réticulé d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique/acrylamide vendu sous le nom «SEPIGEL 305»

par la Société SEPPIC

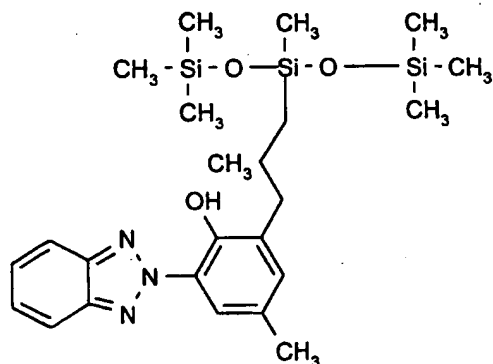
4,0% en poids

- |   |                   |            |               |
|---|-------------------|------------|---------------|
| 5 | - Hydratants      |            | 12 % en poids |
|   | - Conservateurs   | qs         |               |
|   | - Triéthanolamine | qs    pH 7 |               |
|   | - Eau purifiée    | qsp        | 100% en poids |

- 10 La formulation ne relargue pas après centrifugation à 3000 tours/minute pendant 30 minutes et reste stable après deux mois de stockage à 45°C.

**EXEMPLE 4 (ne faisant pas partie de l'invention):      Composition  
solaire**

- |    |  |                |
|----|--|----------------|
| 15 | - $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle vendu sous la dénomination commerciale « Uvinul N 539 » par BASF | 10 % en poids  |
|    | - Octyl méthoxycinnamate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL MCX »   |                |
|    | par la société GIVAUDAN  | 7,0 % en poids |
| 20 | - Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)  | 0,5 % en poids |
|    | - Isononanoate d'isononyle   | 2,0% en poids  |
|    | - Silicone filtre benzotriazole de formule suivante :  |                |



3% en poids

- |    |  |
|----|--|
| 25 | - Mélange polydiméthylsiloxane $\alpha,\omega$ -dihydroxyle/polydiméthylsiloxane vendu sous le nom « DOW CORNING DC 1403 FLUID » |
|----|--|

20

	par la société Dow Corning	4,0% en poids
	- Poly diméthylsiloxane oxyéthyléné (9/4) (12 OE)	
	fourni par la société Dow Corning sous le nom « DC 193 »	1,5% en poids
	- Cocoglycérides vendus sous le nom « MYRITOL 331 »	
5	par la société HENKEL	3,0% en poids
	- Copolymère réticulé d'acide 2-acrylamido-2-méthyl	
	-propane sulfonique/acrylamide vendu sous le nom	
	« SEPIGEL 305 » par la Société SEPPIC	4,0% en poids
	- Hydratants	12 % en poids
10	- Conservateurs	qs
	- Triéthanolamine	qs pH 7
	- Eau purifiée	qsp 100% en poids

La formulation relargue après deux mois de stockage à 45°C. Le remplacement dans l'exemple 4 du dérivé de triazine (2% en poids) par de l'octyl méthoxycinnamate ne permet pas de stabiliser l'émulsion huile-dans-eau contenant la silicone copolyol.

#### EXEMPLE 5 : Composition solaire

20	- 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine	
	vendu sous le nom « UVINUL T 150 » par la Société BASF	1,0% en poids
	- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle vendu sous la	
	dénomination commerciale « Uvinul N 539 » par BASF	2,1 % en poids
	- 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane vendu sous la	
25	dénomination commerciale « PARSOL 1789 » par GIVAUDAN	0,9 % en poids
	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)	0,5 % en poids
	- Heptanoate de stéaryle	2,0% en poids
	- Dioxyde de titane (UV TITAN M160 de KENMIRA)	0,5% en poids
	- Copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles en C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> vendu	
30	sous la dénomination commerciale « PEMULEN TR-1 »	
	par la société GOODRICH	0,4 % en poids

21

- Hexa décyl phosphate de K vendu sous le nom commercial «AMPHISOL K» par ROCHE 0,2 % en poids
  - Poly diméthyl / méthyl siloxane oxyéthyléné oxypropyléné (396/4) (OE/OP 18/18) fourni sous le nom «DC 3225 C»
- 
- 5 par la société Dow Corning 1,0% en poids
  - Silicone volatile 5,0% en poids
  - Stéarate oligomère d'acide 12-hydroxy stéarique vendu sous le nom SOLSPERSE 21000 0,05 % en poids
  - Benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>/C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale «Finsolv TN» par Finetex 6,0 % en poids
  - 10 - Hydratants 12 % en poids
  - Conservateurs qs
  - Triéthanolamine qs pH 7
  - Eau purifiée qsp 100% en poids

15

La formulation ne relargue pas après centrifugation à 3000 tours/minute pendant 30 minutes et reste stable après deux mois de stockage à 45°C.

#### EXEMPLE 6 (ne faisant pas partie de l'invention : Composition solaire

- 20 -  $\alpha$ -cyano- $\beta$ ,  $\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle vendu sous la dénomination commerciale «Uvinul N 539» par BASF 2,1 % en poids
- 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane vendu sous la dénomination commerciale «PARSOL 1789» par GIVAUDAN 0,9 % en poids
- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) 0,5 % en poids
- 25 - Heptanoate de stéaryle 2,0% en poids
- Dioxyde de titane (UV TITAN M160 de KENMIRA) 0,5% en poids
- Copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> vendu sous la dénomination commerciale «PEMULEN TR-1» par la société GOODRICH 0,4 % en poids
- 30 - Hexa décyl phosphate de K vendu sous le nom commercial «AMPHISOL K» par ROCHE 0,2 % en poids



22

- Poly diméthyl / méthyl siloxane oxyéthyléné oxypropyléné (396/4)

(OE/OP 18/18) fourni sous le nom «DC 3225 C» par la société

Dow Corning

1,0% en poids

- Silicone volatile

5,0% en poids

5 - Stéarate oligomère d'acide 12-hydroxy stéarique

vendu sous le nom SOLSPERSE 21000

0,05 % en poids

- Benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>/C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination

commerciale « Finsolv TN » par Finetex

7,0 % en poids

- Hydratants

12 % en poids

10 - Conservateurs

qs

- Triéthanolamine

qs

pH 7

- Eau purifiée

qsp

100% en poids

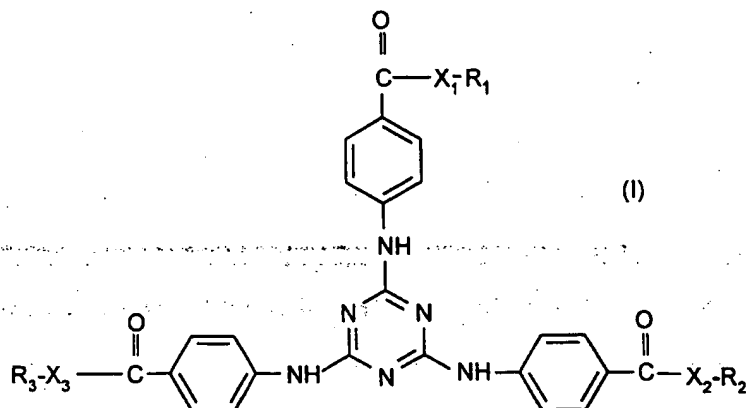
La formulation relargue après centrifugation à 3000 tours/minute pendant 30

15 minutes.

23  
REVENDICATIONS

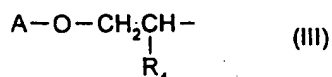
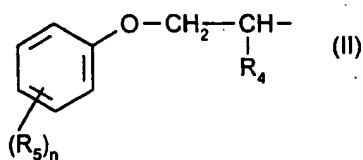
1. Emulsion huile-dans-eau, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins :

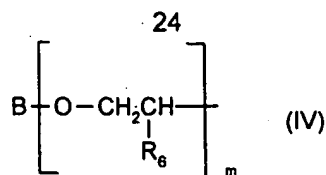
- 5 i) un dérivé de 1,3,5-triazine de formule suivante :



dans laquelle :

- $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ , identiques ou différents, représentent l'oxygène ou un radical -NR-;
- 10 - les radicaux R, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$ , linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;
- $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou
- 15 plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé; un radical de formule (II), (III) ou (IV) suivantes :





dans lesquelles :

- $\text{R}_4$  est l'hydrogène ou un radical méthyle ;
- $\text{R}_5$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_9$  ;
- 5 -  $n$  est un nombre entier allant de 0 à 3 ;
- $m$  est un nombre entier allant de 1 à 10 ;
- $\text{A}$  est un radical alkyle en  $\text{C}_4\text{-C}_8$  ou un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$  ;
- $\text{B}$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$ ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou
- 10 plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;
- $\text{R}_6$  est l'hydrogène ou un radical méthyle ;

ii) un polyalkyl polyéther siloxane portant de groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée principale ; sous réserve que la dite émulsion ne

15 contient pas de chlorure de cétylstéaryltriméthylammonium.

2. Emulsion selon la revendication 1, où les dérivés de 1,3,5-triazine de formule (I) présentent l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  et  $\text{X}_3$  sont identiques et représentent l'oxygène ;
- 20 -  $\text{R}_1$  est choisi parmi : un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ; un radical de formule (II), (III) ou (IV) ci-dessus dans lesquelles :
- $\text{B}$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;
- $\text{R}_6$  est le radical méthyle;
- 25 -  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou hydroxyalkyle; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ; un radical de formule (II), (III) ou (IV) ci-dessus dans
- 30 lesquelles :

- B est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>6</sub> est le radical méthyle.

3. Emulsion selon la revendication 1, où les dérivés de 1,3,5-triazine de formule

5 (I) présentent l'ensemble des caractéristiques suivantes :

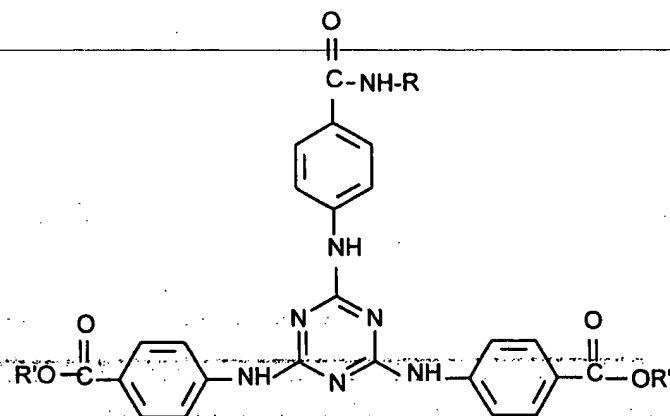
- X<sub>1</sub> est l'oxygène ; X<sub>2</sub> est le radical NH ou l'oxygène ;
- X<sub>3</sub> est le radical -NH- ;
- R<sub>3</sub> est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; un radical
- 10 cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>1</sub> est choisi parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium; un radical de formule (IV); un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux
- 15 alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- si X<sub>2</sub> est le radical -NH-, alors R<sub>2</sub> est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- si X<sub>2</sub> est l'oxygène, alors R<sub>2</sub> est choisi parmi l'hydrogène; un métal alcalin; un
- 20 radical ammonium; un radical de formule (IV); un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

4. Emulsion selon la revendication 1, où les dérivés de 1,3,5-triazine de formule

25 (I) présentent l'ensemble des caractéristiques suivantes :

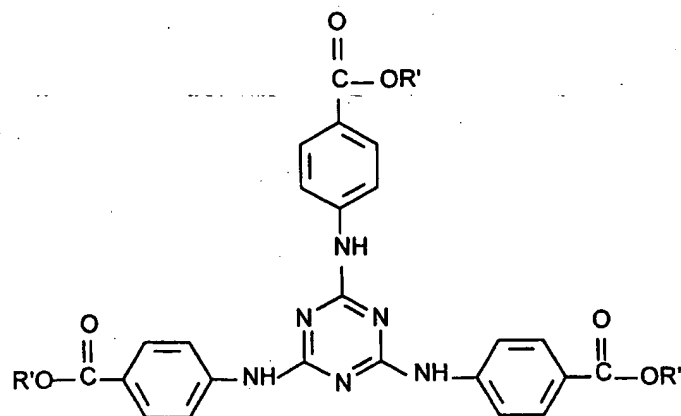
- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> désignent simultanément -NR- ;
- les radicaux R, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> pouvant
- 30 être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical R.

5. Emulsion selon la revendication 1, où le dérivé de 1,3,5-triazine répond à la formule suivante :



5 dans laquelle R' désigne un radical éthyl-2 hexyle et R désigne un radical tert-butyle.

6. Emulsion selon la revendication 1, où le dérivé de 1,3,5-triazine répond à la formule suivante :



10

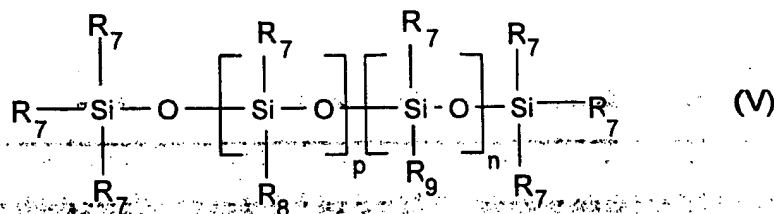
dans laquelle R' désigne un radical 2-éthyl hexyle.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où les dérivés Le  
de 1,3,5-triazine sont présents à une teneur allant de 0,5% à 20%, de  
15 préférence de 1% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

27

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où les polyalkyl polyéther siloxanes comportent des chaînes polyoxyéthylènes et/ou polyoxypropylènes greffées sur la chaîne principale.

- 5 9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où les polyalkyl polyéther siloxanes sont choisis parmi les composés de formule générale (V) suivante :



formule dans laquelle :

- 10 - R<sub>7</sub> et R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ou un radical phényle,  
 - R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent -(C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>)-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>b</sub>-OR<sub>10</sub>,  
 - R<sub>10</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un  
 15 radical acyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone,  
 - n varie de 1 à 1000,  
 - p varie de 1 à 30,  
 - a varie de 1 à 50,  
 - b varie de 0 à 50,  
 20 - x varie de 1 à 5.

10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où les polyalkyl polyéther siloxanes présentent un poids moléculaire moyen en nombre supérieur ou égal à 15000 et de préférence allant de 20 000 à 40 000.

25

11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, où les polyalkyl polyéther siloxanes répondent à la formule (V) dans laquelle les

radicaux  $R_7$  et  $R_9$  sont identiques et représentent tous des radicaux méthyle et le radical  $R_{10}$  représente l'hydrogène.

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, où les  
5 polyalkyl polyéther siloxanes répondent à la formule (V) dans laquelle les radicaux  $R_7$  représentent tous des radicaux méthyle et les radicaux  $R_9$  représentent tous des radicaux lauryle.

10 13. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, où les polyalkyl polyéther siloxanes sont présents dans une proportion en matière active, allant de 0,2% à 5% en poids, de préférence de 0,25% et 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

14. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, contenant en  
15 plus au moins un agent épaississant et/ou gélifiant, hydrosoluble ou hydrophile.

15. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée  
par le fait qu'elle contient moins de 0,5 % en poids d'agent tensioactif émulsionnant classique.

20

16. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée  
par le fait qu'elle ne contient pas d'agent tensioactif émulsionnant classique.

17. Emulsion selon la revendication 14, où l'agent épaississant et/ou gélifiant  
25 est choisi parmi :

- les extraits d'algues ;
- les extraits de graines ;
- les exsudats de plantes ;
- les exsudats de micro-organismes ;
- 30 - la cellulose ou ses dérivés ainsi que les celluloses modifiées ;
- les extraits de fruits ;

29

- les agents gélifiants d'origine animale ;
  - les polymères synthétiques ;
  - les dérivés du silicium ;
  - les mélanges des composés ci-dessus.
- 

5

18. Emulsion selon la revendication 17, où les polymères synthétiques épaississants et/ou gélifiant sont choisis parmi :

(a) les homopolymères d'acide acrylique réticulés par un éther allylique  
10 d'alcool de la série du sucre ;

(b) les copolymères réticulés comportant une fraction majoritaire d'acide acrylique et une faible fraction d'esters d'acide (méth)acrylique en  $C_{10}$ - $C_{30}$  ;

15 (c) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;

(d) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate  
20 d'ammonium et d'acrylamide ;

(e) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide.

25

19. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, où les agents épaississants et/ou gélifiants sont utilisés dans des concentrations allant de 0,1 à 10 % en poids, en particulier de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

20. Utilisation d'une émulsion huile-dans-eau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comme, ou pour la fabrication de, compositions



cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux et les autres matières kératiniques humaines contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

5 21. Composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une émulsion huile-dans-eau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

10 22. Composition selon la revendication 21, contenant en plus un ou plusieurs un ou plusieurs filtres solaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB, hydrophiles ou lipophiles.

15 23. Composition selon la revendication 22, où les filtres additionnels sont choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzylidène camphre, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de la benzophénone, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres.

20 24. Composition selon la revendication 22 ou 23, où le filtre hydrophile additionnel est l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et/ou l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique.

25 25. Composition selon la revendication 22 ou 23, où le filtre lipophile additionnel est le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane et/ou l' $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle.

30 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, contenant en plus au moins un pigment ou nanopigment d'oxyde métallique enrobé ou non.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, contenant en plus au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

5 28. Procédé de traitement cosmétique pour la protection de la peau et/ou des cheveux et les autres matières kératiniques humaines contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, et qui consiste essentiellement à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une émulsion huile-dans-eau telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 ou d'une  
10 composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 21 à 27.

29. Utilisation des dérivés de 1,3,5-triazine tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme agent stabilisant pour la  
15 préparation d'une émulsion huile-dans-eau contenant au moins un polyalkyl polyéther siloxane portant des groupes polyoxyalkylénés greffés sur la chaîne siliconée tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1,8 à 12.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/FR 98/02425

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07 033628 A (KAO CORP.) 3 February 1995 see page 1-3	1, 6, 8, 9, 11, 28, 29

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1999

Date of mailing of the international search report

24/02/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

**information on patent family members**

PCT/FR 98/02425

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der ☐ Internationale No

PCT/FR 98/02425

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/42 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 07 033628 A (KAO CORP.) 3 février 1995 voir page 1-3	1,6,8,9, 11,28,29

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Denr : Internationale No

PCT/FR 98/02425

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 7033628    A	03-02-1995	AUCUN	